

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**





①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift

⑩ DE 44 04 177 A 1

⑤1 Int. Cl. 6:  
C 01 B 15/037  
// A61K 7/13,7/135

②1 Aktenzeichen: P 44 04 177.2  
②2 Anmeldetag: 10. 2. 94  
④3 Offenlegungstag: 17. 8. 95

DE 44 04 177 A 1

⑦1 Anmelder:  
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦2 Erfinder:  
Höffkes, Horst, Dr., 40595 Düsseldorf, DE; Neuhaus,  
Winifried, 40822 Mettmann, DE

⑤4 Stabilisierte Wasserstoffperoxid-Zubereitungen

⑤7 Wäßrige Zubereitungen von Wasserstoffperoxid lassen sich besonders wirksam gegen Zersetzung stabilisieren, wenn zur Stabilisierung eine Kombination aus  
(A) einer Organodi- oder -polyphosphonsäure, bevorzugt der Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure und/oder einer Amino-polycarbonsäure, bevorzugt der Nitrilotriessigsäure oder deren wasserlösliche Salze und  
(B) einem Amid der Formel  $R^1\text{-CONH-R}^2$ , in der wenigstens eine der Gruppen  $R^1$  oder  $R^2$  eine Phenylgruppe und die andere Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1-4 C-Atomen ist, bevorzugt Acetanilid, im Gewichtsverhältnis (A) : (B) = 1 : (0,01-0,5) enthalten ist. Die Lösungen enthalten bevorzugt 0,1-30 Gew.-%  $\text{H}_2\text{O}_2$  und 0,1-1 Gewichtsteile der Kombination (A + B) pro 10 Gewichtsteile  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

DE 44 04 177 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 06. 95 508 033/51

5/27

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft wäßrige Zubereitungen von Wasserstoffperoxid, die durch einen Zusatz einer Kombination organischer Stabilisatoren gegen einen vorzeitigen Verlust an Aktivsauerstoff geschützt ist.

Die Stabilisierung wäßriger Zubereitungen des Wasserstoffperoxids gegen vorzeitigen Wirkungsverlust durch Abspaltung von Sauerstoff ist Gegenstand zahlreicher Publikationen und Patentanmeldungen. Hierzu sei auf "Seifen, Öle, Fette, Wachse Nr. 6 (1957), 133—135 und Nr. 18 (1969), 629—631 und auf Cosmetics and Toiletries Vol. 91, Sept. 1976, 54—56 verwiesen.

Aus DE 12 02 441 ist bekannt, daß organische Acylierungsprodukte der phosphorigen Säure mit mindestens zwei Phosphonatgruppen im Molekül in wäßrigen Zubereitungen des Wasserstoffperoxids, die zum Bleichen und zur oxidativen Färbung von Haaren verwendet werden, einen Schutz des Haars gegen übermäßige Schädigung des Haars durch oxidativen Angriff bewirken. Aus DE 11 07 207 war auch schon bekannt, daß Acylierungsprodukte der phosphorigen Säure als Stabilisatoren für Peroxyverbindungen und deren wäßrige Lösungen geeignet sind. Auch Komplexbildner vom Typ der Aminopolycarbonsäuren und deren wasserlösliche Salze sind als Stabilisatoren für wäßrige Lösungen des Wasserstoffperoxids bekannt.

Es hat sich jedoch gezeigt, daß die mit diesen Organophosphonaten stabilisierten Zubereitungen des Wasserstoffperoxids im Laufe längerer Lagerzeiten immer noch erhebliche Anteile des Aktivsauerstoffs verlieren. Es bestand daher die Aufgabe, die Stabilisierung wäßriger Zubereitungen des Wasserstoffperoxids weiter zu verbessern.

Aus der Literatur sind zahlreiche organische und anorganische Stabilisatoren bekannt, von denen die meisten weniger wirksam sind als die Organophosphonate. Dies gilt auch für die aus DE 1 74 190 als Stabilisatoren für verdünnte Lösungen des Wasserstoffperoxids bekannten Acylderivaten aromatischer Basen. Es war daher sehr überraschend, daß diese aromatischen Anilide oder Benzamide schon in Mengen, in welchen sie selbst wenig stabilisierend wirken, die Stabilisatorwirkung der Organophosphonate und der Aminopolycarboxylate erheblich steigern.

Gegenstand der Erfindung sind daher wäßrige Zubereitungen des Wasserstoffperoxids, die zur Stabilisierung eine Kombination aus

(A) einer Organodi- oder -polyphosphonsäure mit 2—6 Phosphonsäuregruppen und 1—4 C-Atomen pro Phosphonsäuregruppe und/oder einer Aminopolycarbonsäure mit 2—6 Carboxymethylgruppen oder deren wasserlösliche Salze

(B) einem Amid der Formel  $R^1 - \text{CONH} - R^2$ , in der wenigstens eine der Gruppen  $R^1$  oder  $R^2$  eine Phenylgruppe und die andere Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1—4 C-Atomen ist,

im Gewichtsverhältnis von (A) : (B) = 1 : (0,01—0,5) enthalten ist.

Als Organodi- oder -polyphosphonsäuren eignen sich bevorzugt die Acylierungsprodukte der phosphorigen Säure mit 2 bis 6 Phosphonsäuregruppen im Molekül und 1—4 C-Atomen pro Phosphonsäuregruppe.

Geeignete Organophosphonate sind z. B.:

1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure

1-Hydroxypropan-1,1-diphosphonsäure

Ethan-1,1,2-triphosphonsäure

1-Aminoethan-1,1-diphosphonsäure

2-Carboxyethan-1,1-diphosphonsäure

Octan-1,1-diphosphonsäure

Butan-1,2,3,4-tetraphosphonsäure

1,6-Dihydroxyhexan-2,3,4,5-tetraphosphonsäure

1-Azacycloheptan-1,1-diphosphonsäure.

Geeignete Aminopolycarbonsäuren sind z. B. die Ethylendiamin-tetraessigsäure und die Nitrilotriessigsäure.

Als wasserlösliche Salze eignen sich die Alkali- und Ammoniumsalze, insbesondere die Natriumsalze.

Geeignete Amide (B) der Formel  $R^1\text{CONHR}^2$  sind besonders solche, die in Wasser bei 25°C eine Löslichkeit von mehr als 0,1 Gew.-% aufweisen. Geeignete Amide sind z. B. Formanilid, Acetanilid, Propionanilid, Benzamid und Phenacetin.

Die stabilisierende Kombination aus Organodi- oder -polyphosphonsäuren oder Aminopolycarbonsäuren und Amid (A + B) ist in den erfindungsgemäßen wäßrigen Zubereitungen bevorzugt in einer Menge von 0,1—1 Gewichtsteilen (A + B) pro 10 Gewichtsteilen Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) enthalten.

Als Organophosphonsäure ist besonders bevorzugt 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure geeignet. Von den Aminopolycarbonsäuren ist die Nitrilotriessigsäure besonders bevorzugt. Als Amid (Komponente B) wird bevorzugt Acetanilid eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen eignen sich für viele technische Zwecke, insbesondere als Oxidationsmittel und Bleichmittel. In der Haarkosmetik werden sie wegen der keratinschützenden Eigenschaften der Organophosphonsäuren bevorzugt zum Bleichen der Haare und als Oxidationsmittelkomponente zur Entwicklung von Oxidationshaarfärbungen eingesetzt. Für diese Anwendungen ist es bevorzugt, daß die wäßrigen Zubereitungen Wasserstoffperoxid in einer Menge von 0,1—30 Gew.-% enthalten. Es ist weiterhin bevorzugt, daß die erfindungsgemäßen Zubereitungen verdickende Komponenten enthalten. Dies können z. B. wasserlösliche Polymere sein, die im sauren pH-Bereich als Dispersion vorliegen und durch Neutralisation löslich werden und die Lösung stark verdicken. Geeignete Polymere sind z. B. Acrylsäure-Polymerisate oder Copolymerisate.

Als verdickende Komponenten können aber auch emulgierte Fettstoffe, z. B. emulgierte Fettalkohole oder Paraffine in den erfindungsgemäßen Zubereitungen enthalten sein. Der pH-Wert der erfindungsgemäßen Zube-

reitungen wird bevorzugt auf schwach saure Werte eingestellt, z. B. auf ein n pH-Bereich von 3 bis 6. Bevorzugt wird der pH-Wert durch Puffersalze wie z. B.  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  oder  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  auf einen Bereich von 3,5—4 eingestellt.

Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen Zubereitungen noch andere, für den jeweiligen Anwendungszweck übliche Hilfsmittel enthalten, z. B. oberflächenaktive Stoffe, Duftstoffe, Komplexbildner und haarkosmetische Hilfsmittel, z. B. Antistatika, festigende und avivierende Komponenten.

Die folgenden Beispiele sollen den Erfindungsgegenstand näher erläutern:

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55  
60  
65

## Beispiele

	1	2	3	V1	V2	V3
Acrylsäure-Polymerisat (1) (25 %ig in Wasser)	17	17	17	17	17	17
Alkylethersulfat (2) (28 %ige Lösung)	2	2	2	2	2	2
Wasserstoffperoxid (50 %ig)	22,3	22,3	22,3	22,3	22,3	22,3
$\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (35 %ig)	1,5	1,5	-	1,5	-	1,5
Acetanilid	0,025	0,025	0,025	-	0,025	-
Nitritotriessigsäure	-	0,1	0,1	-	-	0,1
Wasser	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100
$\text{H}_2\text{O}_2$ -Verlust nach 2 Monaten Lagerung bei 45°C (Gew.-% $\text{H}_2\text{O}_2$ )	0,5	0,2	0,05	1,3	2,2	0,9
$\text{H}_2\text{O}_2$ -Verlust nach 3 Monaten (Gew.-% $\text{H}_2\text{O}_2$ )	1,3	0,5				

Es wurden wäßrige Lösungen gemäß Rezeptur 1, 2, 3, V1, V2 und V3 hergestellt. Diese wurden sofort nach Herstellung auf den  $H_2O_2$ -Gehalt untersucht, dann bei 45°C gelagert und nach 2 bzw. 3 Monaten erneut untersucht. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen 1, 2 und 3 zeigten einen deutlich geringen Wasserstoffperoxid-Verlust.

# Patentansprüche

1. Wäßrige Zubereitungen von Wasserstoffperoxid, **dadurch gekennzeichnet**, daß zur Stabilisierung eine Kombination aus
  - (A) einer Organodi- oder -polyphosphonsäure mit 2—6 Phosphonsäuregruppen und 1—4 C-Atomen pro Phosphonsäuregruppe und/oder einer Aminopolycarbonsäure mit 2—6 Carboxymethylgruppen oder deren wasserlösliche Salze
  - (B) einem Amid der Formel  $R^1 - CONH - R^2$ , in der wenigstens eine der Gruppen  $R^1$  oder  $R^2$  eine Phenylgruppe und die andere Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1—4 C-Atomen ist,
 im Gewichtsverhältnis von (A) : (B) = 1 : (0,01—0,5) enthalten ist.
2. Wäßrige Zubereitung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Kombination (A + B) in einer Menge von 0,1—1 Gewichtsteilen pro 10 Gewichtsteile  $H_2O_2$  enthalten ist.
3. Wäßrige Zubereitung gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Komponente (A) Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure enthalten ist.
4. Wäßrige Zubereitung gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Komponente (A) Nitrilotriessigsäure oder deren Salz enthalten ist.
5. Wäßrige Zubereitung gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Amid (B) Acetanilid enthalten ist.
6. Wäßrige Zubereitung nach Anspruch 1—5, **dadurch gekennzeichnet**, daß Wasserstoffperoxid in einer Menge von 0,1—30 Gew.-% enthalten ist.
7. Wäßrige Zubereitung nach Anspruch 1—6, **dadurch gekennzeichnet**, daß der pH-Wert durch  $NaH_2PO_4$  und/oder  $Na_2H_2P_2O_7$  auf einen Bereich von 3,5—4 gepuffert ist.

- Leerseite -